

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-314181

(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.CI.

G03G 9/08

(21)Application number : 07-141165

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1995

(72)Inventor : KUBOTA HIDEYUKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner fixable at a low fixing temp., not causing any problem on anti-offsetting property and shelf stability in practical use and excellent in fixing strength to transfer paper by incorporating Fischer-Tropsch wax derived from natural gas.

CONSTITUTION: This electrophotographic toner contains Fischer-Tropsch wax derived from natural gas. The wax is produced by the Fischer-Tropsch's process using natural gas as starting material and it is wax hydrocarbon synthesized by the catalytic hydrogenation of CO. The wax is structurally straight chain paraffin wax with few methyl branches. Since the wax has a lower m.p. than PP wax, it is excellent in low-temp. fixability and excellent also in shelf stability.

Because of a low penetration of ≤ 2 , the wax does not deteriorate the flowability of a toner when incorporated into the toner and it does not cause any problem on triboelectric chargeability, etc.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-314181

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 6 5

審査請求 有 請求項の数4 FD (全10頁)

(21) 出願番号

特願平7-141165

(22) 出願日

平成7年(1995)5月16日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 久保田 英之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所化成品事業部内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、低い定着温度で定着することができ、オフセット性および保存安定性においても実用上なんら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供すること。

【構成】 天然ガス系フィッシャートロップシュワックスを含有する電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスを含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの示差走査熱量分析計による融点が85～100°Cであることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの25°Cにおける針入度が2以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの含有量が、全トナー中に1～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用トナーに関し、特に熱ロール定着方式を採用している複写機又はプリンターに用いられる電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターはその普及が広まるにつれて、家庭への普及、および複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化が望まれ、あるいは機械コストを下げるために熱定着ロールの簡素化を図る、例えば低ロール圧力化が望まれている。また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに用いられる電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性に優れ、かつ両面コピー時の汚れや原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】 従来、下記のように結着樹脂の分子量や分子量分布を改良することにより、上記要求を満たす試みがなされていた。具体的には、結着樹脂として低分子量を有する樹脂を用い、定着温度を低くしようとする試みがなされていた。しかしながら、低分子量の結着樹脂を使用することによりトナーの融点を低くするという目的を果たすことができたが、同時に溶融粘度も低下し、これにより、熱定着ロールにトナーが付着するという現象いわゆるオフセット現象が発生するという問題が新たに生じた。このオフセット現象の発生を防ぐため、該結着樹脂の分子量分布の低分子量領域と高分子量領域とを広くしたり、あるいは高分子部分を架橋させたりする方法が行なわれていた。しかしながら、これらの方法でトナーに低温定着性を充分に持たせるためには、転写紙へのアンカー効果を期待して、結着樹脂のガラス転移温度を下げざるを得なかつた。しかしながら、結着樹脂のガラ

ス転移温度を下げただけでは、トナーの溶融開始温度が下がってしまい、室温付近でトナーが溶融し始め、保存性が損なわれてしまうという新たな問題が生じていた。また、結着樹脂中の低分子量の樹脂を多く配合すると、トナー自体が脆くなり、機械的な摩擦等で容易に粉砕され易くなり、両面コピー時に転写紙が汚れたり、原稿自動送り装置を汚染するという不都合が生じていた。また、上記オフセット現象を防ぐため低分子量ポリプロピレン等の離型剤を含有させる方法もある。しかしながら、従来市販されている低分子量ポリプロピレンは融点が135～145°Cであり、該低分子量ポリプロピレンをトナー中に含有して低い定着温度で定着させた場合は、オフセット現象を防ぐ効果が十分に得られずオフセットが発生し、かつトナーの融点が高くなるため、転写紙への十分な定着強度を得ることができないという問題があった。また、石炭を原料とするフィッシャートロブッシュワックスをトナーに配合することが特開昭61-273554号において公知である。しかし、このようなトナーは、オフセット防止には有効であったが、高温雰囲気でのトナーの保存安定性に問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、非オフセット性および保存安定性においても実用上なんら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスを含有することを特徴とする電子写真用トナーである。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーに適用する天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスは、天然ガスを原料にしてフィッシャートロブッシュ法により製造されたものであって、一酸化炭素の触媒水素化により合成されたワックス状炭化水素である。そして構造的には、メチル分岐の少ない直鎖状のパラフィン系ワックスである。このような天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスとしては、日本精蠅社製の商品名：FT-100、FT-0030、FT-050、FT-0070、FT-0165、FT-1155、FT-60S等が上市されている。天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスは、示差走査熱量分析計（以下、DSCと略す）による融点が85～100°Cであるものが好ましい。融点が85°Cより低いものは、トナーの保存安定性に問題が生じやすく、また流動性が悪くなりやすい。一方、100°Cより高いとトナーの溶融開始温度を下げる効果が少ないためトナーの低温定着特性が得られにくくなる。また、天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスは、JIS K-2235で測定した25°Cにおける針入度が2以下であることが好まし

く、2より大きいとトナー化した際に流動性が悪くなりやすく、保存安定性およびキャリア粒子等との摩擦帶電性に問題が生じやすい。また、電子写真用トナー中の天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの含有量は、全トナー中の1~20重量%であることが好ましい。1重量%未満であると電子写真用トナーの離型性が充分でなく耐高温オフセット性が不十分となりやすい。またトナーの溶融開始温度を下げる効果が少ないので低い定着温度で定着した場合、転写紙への十分な定着強度を得にくい。一方、20重量%より多いと結着樹脂との相溶性が悪いためワックスの分散が悪くなりやすく、粉碎時にワックス単体の脱離等により耐高温オフセット性が悪くなりやすいので好ましくない。

【0007】次に本発明の電子写真用トナーを構成する天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス以外の材料、すなわち結着樹脂、着色剤等について説明する。本発明に使用される結着樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。また、着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレートおよびこれらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

【0008】本発明の電子写真用トナーは、前記のごとき天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス、結着樹脂及び着色剤にその他のトナー成分例えは電荷制御剤、離型剤、磁性体等を適宜分散含有せしめてなる粒子であり、その平均粒子径は5~20μmの範囲である。また、このようにして得られる粒子にシリカ微粉体等による流動性向上剤を添加混合して電子写真用トナーを構*

スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂
(三井東圧化学社製 商品名: CPR 100)
クロム含金属染料
(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)
カーボンブラック
(三菱化学社製 商品名: MA-100)
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス
(日本精機社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリ

98部

1. 5部

7. 5部

2部

リカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをハンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

*成してもよい。本発明の電子写真用トナーは、鉄粉、フェライト、造粒マグネタイト、磁性粉を含有する樹脂微粉末等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤あるいはキャリアとの混合をせず、一成分用現像剤として使用されてもよい。

【0009】

【作用】従来、電子写真用トナーに一般的に使用されていたポリプロピレンワックス(融点135~145℃)は高温耐オフセット性には優れていたが、分子量・融点が高く低温度での定着には向きであった。そこでトナーの溶融開始温度を下げるため融点が低くシャープな融解挙動を示す低融点ワックスを添加することが提案されていた。しかしながら、低融点ワックスとして従来から知られている石油系パラフィンワックスおよびインパラフィン、ナフテン、芳香族等を含有する低融点マイクロクリスタリンワックスは分子量が低いためトナーとしての保存安定性に問題があった。また、前記石油系パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスは針入度が5以上と大きいためトナーのように微粉体になると粉体流動性が低下して画像特性に好ましくない影響を与えることになった。本発明に適用する天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスは、ポリプロピレンワックスに比べて低融点であるため低温定着性に優れ、既存の石油系、石炭系パラフィンワックスに比べて低融点成分が非常に少ないため保存安定性に優れていると同時に針入度が2以下と小さいためトナー化した際に流動性が阻害されず摩擦帶電性等にも何等問題が生じない。また、石炭から水性ガスを取り出しフィッシャートロブッシュ法により合成する従来のフィッシャートロブッシュワックスに比べ、天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスは熱定着ロールへのオフセット防止とトナーの保存安定性を同時に満足するのみでなく、天然ガスを原料としているためトナーを安価に供給できる利点を有する。

【0010】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

【0011】実施例2

スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂 (三井東圧化学社製 商品名: CPR 100)	94部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	1.5部
カーボンブラック (三菱化学社製 商品名: MA-100)	7.5部
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス (日本精蠅社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)	6部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53)※

10*0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0012】実施例3

スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂 (三井東圧化学社製 商品名: CPR 100)	88部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	1.5部
カーボンブラック (三菱化学社製 商品名: MA-100)	7.5部
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス (日本精蠅社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)	12部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53)※

※0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0013】実施例4

スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂 (三井東圧化学社製 商品名: CPR 100)	80部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	1.5部
カーボンブラック (三菱化学社製 商品名: MA-100)	7.5部
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス (日本精蠅社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)	20部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53)※40

★0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0014】実施例5

スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂 (三井東圧化学社製 商品名: CPR 100)	94部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	1.5部
カーボンブラック (三菱化学社製 商品名: MA-100)	7.5部
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス (日本精蠅社製 融点88℃、針入度2)	6部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎

し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53)※40

リカ (キャボット社製 商品名: キャボシル TS-530) 0.0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

*電子写真用トナーを得た。
【0015】実施例6

ステレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂 (三井東圧化学社製 商品名: CPR100)	9.4部
クロム合金塗料 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	1.5部
カーボンブラック (三菱化学社製 商品名: MA-100)	7.5部
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス (日本精蠅社製 融点98℃、針入度1)	6部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ (キャボット社製 商品名: キャボシル TS-530) 0.0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0016】比較例1

実施例2の天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの代わりに市販のポリプロピレンワックス (三洋化成工業社製 商品名: ビスコール550P 融点140℃) を6部混合させた以外は、実施例2と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0017】比較例2

実施例2の天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの代わりに石油系パラフィンワックス (日本精蠅社製商品名: No. 155 融点70℃、針入度15) 6部を使用した以外は、実施例2と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0018】比較例3

実施例2の天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの代わりに石油系パラフィンワックス (日本精蠅社製商品名: HNP-0190 融点87℃、針入度6) 6部を使用した以外は、実施例2と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0019】比較例4

実施例2の天然ガス系フィッシャートロブッシュワックスの代わりに石炭系フィッシャートロブッシュワックス (サゾール社製 商品名: H1 融点は80℃と107℃に存在する、針入度1) 6部を使用した以外は、実施例2と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0020】次に前記実施例及び比較例で得られた各電子写真用トナーについて下記の項目の試験をおこなった。

(1) 非オフセット温度領域及び非オフセット温度幅
まず、各電子写真用トナー4部とノンコートフェライトキャリア (パウダーテック社製 商品名: FL-1020) 96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次

50

に該現像剤を使用して市販の複写機 (シャープ社製 商品名: SF-9800) によりA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。ついで、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になつて回転する定着機をロール圧力が1Kg/cm²及びロールスピードが50mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、

20 各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。この時余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察をおこない、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

【0021】(2) 定着強度

前記定着機の熱定着ロールの表面温度を130℃に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着をおこなった。そして、形成された定着画像の画像濃度を反射濃度計 (マクバース社製、商品名: RD-914) を使用して測定した後、該定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、ついで同様にして画像濃度を測定した。得られた測定値から下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。

$$\text{定着強度 (\%)} = (\text{摺擦後の定着画像の画像濃度} / \text{摺擦前の定着画像の画像濃度}) \times 100$$

【0022】(3) 流動性

トナーの流動性を表す指標としてJIS K5101に準じて見掛密度を測定した。

④ 保存安定性

トナー20gを容積150ccのポリエチレン製ボトルに入れ、50℃の恒温槽で24時間保管した。室温に放冷後、トナーをボトルから取り出し、トナー粒子間の融着状態 (ブロッキング) を観察し、融着の全く発生しないものを○印、融着が発生しトナーの実用上問題を生じるものを×印とした。上記項目の試験結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	非オフセット 温度領域 (°C)	非オンセット 温度幅 (°C)	定着強度 (%)	流動性 (g/cm)	保存 安定性
実施例 1	115～185	70	80	0.36	○
実施例 2	110～190	80	82	0.36	○
実施例 3	105～190	85	88	0.35	○
実施例 4	105～180	75	90	0.34	○
実施例 5	110～190	80	85	0.36	○
実施例 6	110～190	80	83	0.36	○
比較例 1	120～190	70	66	0.36	○
比較例 2	105～160	55	88	0.32	×
比較例 3	110～180	70	84	0.33	×
比較例 4	110～190	80	80	0.33	×

【0024】表1の試験結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの非オフセット温度領域は低温度から高温度までオフセットが発生せず、その温度幅も70～85°Cという実用上十分な範囲を維持していることが確認された。また、定着温度130°Cにおける定着強度が80%以上あり実用上問題がないことが確認された。また、流動性および保存安定性においても何等問題がないことも確認された。これに対して、比較例1は低温側非オフセット温度が高いうえに定着強度が66%という低いものであった。また比較例2は非オフセット温度幅が55°Cと狭く、流動性による見掛け密度も小さくて保存安定性においても問題が生じるものであった。また比較例3および比較例4は保存安定性の試験においてトナーの融着が生じ問題があることが確認された。

*30

* 【0025】また、前項(1)における各実施例における現像剤を使用して市販の複写機(東芝社製商品名: BD-3801)で10,000枚までの連続コピー試験をおこない、その結果を表2に示した。その結果、本発明の電子写真用トナーである実施例1～実施例5の全てにおいて、画像濃度、非画像部のカブリおよび摩擦帶電量に何等問題がないことが確認された。なお、連続コピーした原稿は黒色部が6%のA4のものであり、画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914、カブリは日本電色社製の色差計、摩擦帶電量は東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帶電量測定装置を使用した。

【0026】

【表2】

	画像濃度		カブリ		摩擦帶電量	
	初期	10,000枚	初期	10,000枚	初期	10,000枚
実施例 1	1.41	1.39	0.32	0.38	-26.5	-27.8
実施例 2	1.38	1.41	0.35	0.40	-26.0	-25.2
実施例 3	1.39	1.37	0.41	0.48	-26.8	-25.9
実施例 4	1.37	1.35	0.50	0.52	-26.3	-25.4
実施例 5	1.38	1.40	0.37	0.41	-26.6	-28.3
実施例 6	1.37	1.39	0.43	0.52	-26.5	-27.2

【0027】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、十分な非オフセット温度領域を維持し低い温度で定着することができ、かつ定着強度および保存安定性に優れていると共に十分な画像濃度を多数枚得ることができるという効果

を奏する。したがって、本発明の電子写真用トナーを複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力が削減することができ、低ロール圧力化による機械コストの低減、複写速度の高速化等の効果を奏する。

【手続補正書】

【提出日】平成8年6月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーに適用する天然ガス系フィッシャートロプシュワックスは、天然ガスを原料にしてフィッシャートロプシュ法により製造されたものであって、一酸化炭素の触媒水素化により合成されたワックス状炭化水素である。そして構造的には、メチル分岐の少ない直鎖状のパラフィン系ワックスである。このような天然ガス系フィッシャートロプシュワックスとしては、シェル・MDS社製の商品名：FT-100、FT-0030、FT-0050、FT-0070、FT-0165、FT-1155、FT-60S等が上市されている。天然ガス系フィッシャートロプシュワックスは、示差走査熱量分析計（以下、DSCと略す）による融点が85～100℃であるものが好ましい。融点が85℃より低いものは、トナーの保存安定性に問題が生じやすく、また流動性が悪くなりやすい。一方、100℃より高いものは、トナーの溶融開始温度を下げる効果が少ないとトナーの低温定着特性が得られにくくなる。また、天然ガス系フィッシャートロプシュワックスは、JIS K-2235で測定した25℃における針入度が2以下であることが好ましく、2より大きいとトナー化した際に流動性が悪くなりやすく、保存安定性およびキャリア粒子等との摩擦帶電性に問題が生じやすい。また、電子写真用トナー中の天然ガス系フィッシャートロプシュワックスの含有量は、全トナー中の1～20重量%であることが好ましい。1重量%未満であると電子写真用トナーの離型性が充分でなく耐高温オフセット性が不十分となりやすい。またトナーの溶融開始温度を下げる効果が少ないので低い定着温度で定着した場合、転写紙への十分な定着強度を得にくい。一方、20重量%より多いと結着樹脂との相溶性が悪いためワックスの分散が悪くなりやすく、粉碎時にワックス単体の脱離等により耐高温オフセット性が悪くなりやすいので好ましくない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【作用】従来、電子写真用トナーに一般的に使用されていたポリプロピレンワックス（融点135～145℃）は高温耐オフセット性には優れていたが、分子量・融点が高く低温度での定着には不向きであった。そこでトナーの溶融開始温度を下げるため融点が低くシャープな融解挙動を示す低融点ワックスを添加することが提案されていた。しかしながら、低融点ワックスとして従来から知られている石油系パラフィンワックスおよびイソパラフィン、ナフテン、芳香族等を含有する低融点マイクロクリスタリンワックスは分子量が低いためトナーとしての保存安定性に問題があった。また、前記石油系パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスは針入度が5以上と大きいためトナーのように微粉体になると粉体流動性が低下して画像特性に好ましくない影響を与えるが、本発明に適用する天然ガス系フィッシャートロプシュワックスは、ポリプロピレンワックスに比べて低融点であるため低温定着性に優れ、既存の石油系パラフィンワックスに比べて低融点成分が非常に少ないため保存安定性に優れていると同時に針入度が2以下と小さいためトナー化した際に流動性が阻害されず摩擦帶電性等にも何等問題が生じない。また、石炭から水性ガスを取り出しフィッシャートロプシュ法により合成する従来の石炭系フィッシャートロプシュワックスに比べ、天然ガス系フィッシャートロプシュワックスは熱定着ロールへのオフセット防止とトナーの保存安定性を同時に満足するのみでなく、天然ガスを原料としているためトナーを安価に供給できる利点を有する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

実施例1

—スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂	9.8部
(三井東圧化学社製 商品名: CPR100)	
クロム含金属染料	1.5部
(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	
カーボンブラック	7.5部
(三菱化学社製 商品名: MA-100)	
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス	2部
(シェル・MDS社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

—スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂	9.4部
(三井東圧化学社製 商品名: CPR100)	
クロム含金属染料	1.5部
(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	
カーボンブラック	7.5部
(三菱化学社製 商品名: MA-100)	
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス	6部
(シェル・MDS社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

—スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂	8.8部
(三井東圧化学社製 商品名: CPR100)	
クロム含金属染料	1.5部
(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)	
カーボンブラック	7.5部
(三菱化学社製 商品名: MA-100)	
天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス	1.2部
(シェル・MDS社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【手続補正4】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0011
【補正方法】変更
【補正内容】
【0011】実施例2

【手続補正5】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0012
【補正方法】変更
【補正内容】
【0012】実施例3

リカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】実施例4

スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂

80部

(三井東圧化学社製 商品名: CPR100)

クロム含金属染料

1.5部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

カーボンブラック

7.5部

(三菱化学社製 商品名: MA-100)

天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス

20部

(シェル・MDS社製 商品名: FT-100 融点92℃、針入度1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合
 し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎
 し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10
 μm の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53
 0)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌
 し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】実施例5

スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂

94部

(三井東圧化学社製 商品名: CPR100)

クロム含金属染料

1.5部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

カーボンブラック

7.5部

(三菱化学社製 商品名: MA-100)

天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス

6部

(シェル・MDS社製 融点88℃、針入度2)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合
 し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎
 し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10
 μm の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53
 0)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌
 し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】実施例6

-スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂

94部

(三井東圧化学社製 商品名: CPR100)

1.5部

クロム含金顔料

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

7.5部

カーボンブラック

(三堺化学社製 商品名: MA-100)

6部

天然ガス系フィッシャートロブッシュワックス

(シェル・MDS社製 融点98℃、針入度1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 μm の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンセルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】また、前項(1)における各実施例における現像剤を使用して市販の複写機(東芝社製 商品名: BD-3810)で10,000枚までの連続コピー試験をおこない、その結果を表2に示した。その結果、本発明の電子写真用トナーである実施例1～実施例6の全てにおいて、画像濃度、非画像部のカブリおよび摩擦帶電量に何等問題がないことが確認された。なお、連続コピーした原稿は黒色部が6%のA4のものであり、画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914、カブリは日本電色社製の色差計-Z-1001DP、摩擦帶電量は東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帶電量測定装置TB-200を使用した。